

m
Eqv.

sk

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-53671

⑤ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和58年(1983)11月30日

C 09 D 3/78
C 08 K 5/54
C 08 L 27/16

CAM

6516-4J

7342-4J

発明の数 1

(全6頁)

1

2

⑤4 フツ素ゴム水性塗料

⑥1特 願 昭54-103813

⑥2出 願 昭54(1979)8月14日

⑥5公 開 昭56-28249

④3昭56(1981)3月19日

⑦2発 明 者 吉村 達四郎

高槻市安岡寺町1丁目28-3

⑦2発 明 者 寺田 勉

高槻市塚原1丁目15番地の18 15 10
棟 203

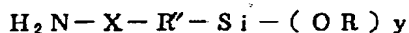
⑦1出 願 人 ゲイキン工業株式会社

大阪市北区梅田1丁目12番39号
新阪急ビル

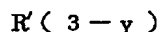
⑦4代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

⑥7特許請求の範囲

1 フツ素ゴムの水性ディスパージョンに、
一般式



|



[式中、Rは-CH₃または-C₂H₅、R'は
-CH₃、R'は-C₃H₆、Xは単結合、
-(C₂H₄NH)-、-(C-NH)-または

||

O

-(C₂H₄-NH-C₂H₄-NH)-、yは2または
3である。]

で表わされるアミノシラン化合物またはその部分 30
もしくは完全加水分解物を配合してなるフツ素
ゴム水性塗料。

2 アミノシラン化合物をフツ素ゴム100重量
部当り1~30重量部の割合で配合してなる特許
請求の範囲第1項記載の塗料。

発明の詳細な説明

本発明はフツ素ゴム水性塗料、特にフツ素ゴム

の水性ディスパージョンに分子末端にアミン基を
結合する特定のアミノシラン化合物を配合してな
る、基材との接着性が改良されたフツ素ゴム水性
塗料に関する。

5 フツ素ゴム塗料は、フツ素ゴムのすぐれた耐熱
性、耐候性、耐油性、耐溶剤性および耐薬品性の
ために、例えば織物、繊維、金属、プラスチック、
ゴムその他種々の基材に塗布または含浸されて、
工業用材料として広く用いられている。

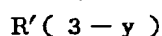
従来、フツ素ゴムと有機溶剤を含む組成物に、
加硫剤としてアミノシラン化合物を添加して基材
との接着性を向上させた、いわゆる溶剤型のフツ
素ゴム塗料は、すでに知られている(例えば特公
昭47-18346号を参照)。しかし、基材との
15 接着性の点で満足できる、いわゆる水性型のフ
ツ素ゴム塗料は未だ提案されていない。

本発明者等は、水性型のフツ素ゴム塗料であつ
て基材との接着性にすぐれたフツ素ゴム塗料を開
発する目的で鋭意研究を行つた結果、後に詳述す
る如く、前記溶剤型のフツ素ゴム塗料に用いられ
るアミノシラン化合物のうち、特に分子末端にア
ミノ基を結合する特定のアミノシラン化合物を用
いる場合のみがゲル化を起すことなく、良好なフ
ツ素ゴムの水性塗料を与えることができ、しかも
25 意外にも前記溶剤型のフツ素ゴム塗料に比べ、む
しろポットライフが顕著に向上し、またスプレー
塗装の際において高フツ素ゴム濃度の場合でも糸
引き現象などを引き起すことなく、極めて有利に
塗装施工できる事実と、さらに上記の如き技術的
効果は、予め水により部分的にまたは完全に加水
分解された前記特定のアミノシラン化合物を使用
するときに、より望ましく達成されると云う全く
新しい知見を得て、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨とするところは、フツ
35 素ゴムの水性ディスパージョンに、
一般式

3

4



[式中、Rは $-\text{CH}_3$ または $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、R'は $-\text{CH}_3$ 、R'は $-\text{C}_3\text{H}_6-$ 、Xは単結合、 $\text{-(C}_2\text{H}_4-\text{NH)-}$ 、 -(C-NH)- または



$\text{-(C}_2\text{H}_4-\text{NH-C}_2\text{H}_4-\text{NH)-}_y$ は2または3である。]

で表わされるアミノシラン化合物またはその部分もしくは完全加水分解物を配合してなるフツ素ゴム水性塗料にある。

しかして、本発明によれば、前記溶剤型のフツ素ゴム塗料に用いられるアミノシラン化合物を水性型のフツ素ゴム塗料に用いたときは、すべてのアミノシラン化合物が良好なフツ素ゴム塗料を与えるものではなく、不特定種のアミノシラン化合物が塗料をゲル化せしめる欠点があるが、前記分子末端にアミノ基を結合する特定のアミノシラン化合物を用いたときは、上記ゲル化の欠点を引き起こすことなく良好なフツ素ゴム水性塗料を得ることができる。

また、ポットライフについては、溶剤型のフツ素ゴム塗料では25℃において通常約10時間程度でゲル化し使用不能となってしまうのに対し、本発明の水性塗料では2週間～1カ月もの長期にわたって安定であつて、塗装施工時の取扱いが容易である。

さらにまた、スプレー塗装においては、前記溶剤型のフツ素ゴム塗料ではフツ素ゴム濃度を20重量%以上にすれば一般に糸引き現象を起し、使用に耐えなくなり、そのためフツ素ゴム濃度を20重量%以下にするか、または比較的低分子量のフツ素ゴムを使用しなければならないと云う欠点を有している。これに対し、本発明の水性塗料では、最高60重量%ものフツ素ゴム濃度においても何ら異常なくスプレー塗装が可能であり、したがって膜厚の厚い塗膜を得ることが容易である。

なお、従来フツ素ゴムの水性ディスパージョンにポリアミン化合物(例えばヘキサメチレンジアミンクーパーメート、N,N-ジシナミリデン-1,6-ヘキサジアンなど)を加硫剤として用いるフツ素ゴムの水性塗料は知られているが、

満足しうる基材との接着性が得られず、そのため予め接着性を高めるための予備処理(例えば金属表面などをブラスト処理して粗面化する。)を行い、さらに適当な接着剤を用いる必要があつた。しかし、本発明によれば、かかる予備処理ならびに接着剤を要することなく基材との接着力が充分すぐれたフツ素ゴムの硬化塗膜を得ることができる。

本発明におけるフツ素ゴムは、高度にフツ素化された弾性状の共重合体であつて、就中好ましいフツ素ゴムとしてはビニリデンフルオライドとこれと共重合しうる少なくとも一種の他のフツ素含有エチレン性不飽和単量体との弾性状共重合体が挙げられる。また、フツ素ゴムとしてポリマー鎖にヨウ素を含むフツ素ゴムも好ましく使用できる。このヨウ素を含むフツ素ゴムは、例えばポリマー鎖末端に0.001～10重量%、好ましくは0.01～5重量%のヨウ素を結合し、ビニリデンフルオライドとこれと共重合しうる少なくとも一種の他のフルオロオレフィンとからなる弾性状共重合体を主組成とするフツ素ゴム(特開昭52-40543号参照)である。ここにビニリデンフルオライドと共重合して弾性状共重合体を与える他のフツ素含有エチレン性不飽和単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、テトラフルオロエチレン、ビニルフルオライド、パーフルオラ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)などが代表的なものとして例示される。特に望ましいフツ素ゴムは、ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン二元弾性状共重合体およびビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン三元弾性状共重合体である。

フツ素ゴムの水性ディスパージョンは前記の単量体を乳化重合によつて重合して得られたフツ素ゴムの乳濁液自体が通常用いられるが、乳化重合、懸濁重合、塊状重合などによつて得られたフツ素ゴムを必要に応じて粉砕ないしは微粉化し、要すれば界面活性剤を用いて水中に分散せしめたものも使用される。フツ素ゴムの水性ディスパージョンは、一般に10～70重量%、好ましくは30～60重量%のフツ素ゴムを含むものが用いられ

るが、これら濃度は一般に濃縮や稀釈により調節できる。通常、これら水性デイスパージョンには、前記界面活性剤の外、一般の塗料配合剤として用いられる顔料、その他フツ素ゴムの加工において通常用いられる受酸剤、充填剤などが適宜添加できる。

本発明で用いられる前記一般式に示される分子末端にアミノ基を結合する特定のアミノシラン化合物は、フツ素ゴムの加硫剤としての機能を果たすと共に、基材との接着性の向上にも大きく寄与するものとみられ、水性媒体に対しても安全に用いられるものである。その代表的化合物を例示すると、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 N - β -アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、 N - β -アミノエチルー γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、 β -アミノエチルー β -アミノエチルー γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

本発明の水性塗料を調製するには、通常、フツ素ゴムの水性デイスパージョンに、前記の顔料、受酸剤、充填剤等を常法にしたがって配合し(必要に応じさらに界面活性剤を用いてもよい。)、得られる分散液に、前記一般式で示されるアミノシラン化合物を添加して(必要に応じ前記顔料、受酸剤、充填剤などの添加剤を用いてもよい。)、常法により充分混合することにより、均一なフツ素ゴム水性塗料とすることができる。なお、前記一般式のアミノシラン化合物を前記フツ素ゴムの水性デイスパージョンに添加する場合、直接添加すると増粘して一部にゲル化を起すことがある。これを防ぐには、添加する前に予めアミノシラン化合物を水により部分的にまたは完全に加水分解しておけばよい。アミノシラン化合物の添加量は、通常、フツ素ゴム100重量部当り1~30重量部、好ましくは2~20重量部の範囲である。

前記受酸剤としては、フツ素ゴムの加硫に通常用いられるものが同様に使用され、例えば2価金属の酸化物または水酸化物の1種または2種以上が用いられる。具体的にはマグネシウム、カルシウム、亜鉛、鉛などの酸化物または水酸化物が例示される。また、前記充填剤としてはシリカ、クレー、珪藻土、タルク、カーボンなどが用いられ

る。

本発明に係るフツ素ゴム水性塗料は、塗料の通常の塗装法(ハケ塗り、浸漬、吹付けなど)によつて基材に塗布または含浸され、常温~200℃の温度条件下で適当な時間硬化することによつて、基材との接着性のすぐれたフツ素ゴム塗膜とすることができる。

以上、本発明の水性塗料は、従来の水性塗料に比べ基材との接着性が大巾に改善され、また溶剤型の塗料よりもポットライフが良好で、スプレー塗装時に糸引き現象などの異常な事態を起すことがないなど施工上の取扱いが容易であるほか、有機溶剤を使用しないので引火、公害などの環境対策が容易であると云う利点をも有する。

本発明に係るフツ素ゴム水性塗料は前述した工業用の分野において主として防食ないし保護塗料として使用され、これに加えてシール材、接着材として、また、導電性塗料として有効に使用される。

以下、実施例により本発明の内容を具体的に説明する。ただし、部とあるのは重量部を示す。

実施例1~4および比較例1~3

(塗膜の描画試験)

次に示すA液およびB液を所定の割合で均一混合した後、200メツシュの金網で戸別精製してフツ素ゴム水性塗料を得た。

A液

フツ素ゴム水性デイスパージョン (フツ素ゴム含有量60重量%、 ノニオンHS208を含む。)	166部
酸化マグネシウム	5部
ミデイアム・サーマルカーボン	30部
ノニオンHS208	2部
水	50部

B液

アミノシラン化合物	90部
-----------	-----

重量比

酸化マグネシウム	3	} ... 10部
ミデイアム・サーマルカーボン	20	
ノニオンHS208	2	
水	50	

A液とB液の重量混合比

A液:B液=100:5

一方、長さ100mm、巾50mm、厚さ1mmのア

ルミニウム板をアセトン洗浄により脱脂処理した。この脱脂処理したアルミニウム板面に上記塗料をスプレー塗装し、ついで50～70℃で10分間乾燥を行つた。更に同様のスプレー塗装および乾燥工程を計3回繰返し、膜厚100～150μの塗膜を形成した。引続き、150℃で1.5時間にわたつて塗膜を硬化した。得られたそれぞれの試*

* 験片の塗膜特性をみるために、JISK6894の方法に準じて描画試験を行い、5段階法により評価した。結果を第1表に示す。

なお、比較のためにアミノシラン化合物の代りにポリアミン化合物を使用した場合について上記と同様に試験し、得られた結果を第1表に示す。

第 1 表

実施例		アミノシラン化合物		描画試験結果
実 施 例	1	A-1100		5
	2	A-1120		5
	3	A-1160		4～5
	4	A-1100		5
比 較 例	1	A-1125		ゲル化を起し、塗装不能
	2	N,N-ジシンナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン		1～2
	3	3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5・5]ウンデカン、(V-11)		1

(注)

○界面活性剤

ノニオンHS208 日本油脂社製(20重量%水溶液)

○アミノシラン化合物

A-1100 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ A-1120 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ A-1160 $\text{NH}_2\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ A-1125 $\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
(分子末端にアミノ基を結合しないアミノシラン化合物)

○実施例4はアミノシラン化合物A-1100を水により予め完全に加水分解したもの $[\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3]$ を用いた例である。実施例1～3は極く一部フツ素ゴムのゲル化を起したが、予め水で加水分解したアミノシラン化合物を用いた実施例4はフツ素ゴムのゲル化を全く起すことなく安定であつた。

実施例5～7および比較例4

(塗膜の剥離試験)

実施例1と同様にして、所定の基材面上にフツ

素ゴムの硬化塗膜を得た。得られたそれぞれの塗膜を巾10mmの短冊状に基材に傷が入る程度に切り、その端を島津オートグラフIS-500によ

り24℃において $50.0 \pm 2.5 \text{ mm/min}$ の速度 ※を第2表に示す。
で引張り、180度剥離試験を行つた。試験結果※

第 2 表

	実 施 例			比較例 4
	5	6	7	
アミン化合物	A-1100	A-1100	A-1100	V-11
基 材	アルミニウム板	アルミニウム板	鉄 板	鉄 板
ブラスト処理	な し	あ り	あ り	あ り
剥 離 強 度 (Kg/cm 巾)	2.53	2.51	2.03	0.15

(注)

○ブラスト処理条件

80メツシュのトサエメリーを風圧 5 Kg/cm で板面に噴射した。

○実施例5～7は剥離が起らず塗膜が破断した。

剥離強度はいずれも破断時の値で示す。これに対し比較例4は
鉄板と塗膜の間で層間剥離が起つた。剥離強度は層間剥離時の
値を示す。

実施例 8

(塗膜物性試験)

アミノシラン化合物A-1100の配合量を変えた以外は実施例1と同様にして水性塗料を作成した。これを表面にポリテトラフルオロエチレン 25
コートしたアルミニウム板にスプレーガンにより
塗布乾燥し、この工程を3回繰返し、その後硬化*

*させて(150℃で1.5時間)、約100 μ のフ
ツ素ゴムの硬化塗膜を作つた。その後この塗膜を
基板より剥離し、フツ素ゴムシートを得た。得ら
れた各シートについてJISK6301の方法に
準じて100%モジュラス、引張強さおよび伸び
を測定した。その結果を第3表に示す。

第 3 表

	A-1100 (部)	100%モジュラス (Kg/cm)	引張強さ (Kg/cm)	伸 び (%)
実 施 例 8	5	24	77	500
	10	40	82	240
	15	83	98	140
	20	95	102	110

(注)

○A-1100の使用量はフツ素ゴム100部に対するもの
である。

実施例9および比較例5

(ポットライフおよびスプレー塗装試験)

次に示すA液およびB液を所定の割合で混合し、
実施例1と同様にしてフツ素ゴムの水性塗料を得

た。

A液

実施例 9:—

フツ素ゴム水性ディスパージョン

11

(フツ素ゴム含有量60重量%、 ノニオンHS208を含む。)			166部
酸化マグネシウム	3部	
ミデイアム・サーマルカーボン	20部	
ノニオンHS210(日本油脂社製)	2部	5
水	50部	
比較例 5:-			
フツ素ゴム	100部	
酸化マグネシウム	3部	
ミデイアム・サーマルカーボン	20部	10
メチルエチルケトン	225部	
メチルイソブチルケトン	90部	
B液			
実施例 9:-			
A-1100	90部	15
水	10部	
比較例 5:-			
A-1100	10.8部	
エチルアルコール	89.2部	
A液とB液の重量混合比			20

12

実施例 9:-

A液:B液=100:5

比較例 5:-

A液:B液=100:22.2

得られたフツ素ゴム塗料を300mlの蓋付ガラス瓶に入れ、24℃で静置して、ポットライフを調べた。その結果、水性型の実施例9の塗料は静置後30日で固形分がゲル化を起し、再分散が不可能となつたのに対し、比較例5の溶剤型の塗料は静置後約4時間経過時頃から徐々に粘度上昇が観察され、約8時間で全体がゲル状を呈し、塗料として使用に耐えないものとなつた。

また、前記のフツ素ゴム塗料を別に次の条件でアルミニウム板にスプレー塗装を行つた:ノズル径、0.8mm:スプレー圧、3.0Kg/cm²。その結果、溶剤型の比較例5の場合にはスプレー開始直後に糸引き現象が現れたが、水性型の実施例9の場合はスプレー塗装に何ら異常なく、平滑な塗膜が得られた。